

EP03/50773

01 MRT 2004



REC'D 09 MAR 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 51 524.7
Anmeldetag: 04. November 2002
Anmelder/Inhaber: GE Bayer Silicones GmbH & Co KG,
51368 Leverkusen/DE
Bezeichnung: Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-
Polysiloxancopolymere II
IPC: C 08 G, A 61 K, C 11 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

LINEARE POLYAMINO- UND/ODER POLYAMMONIUM-
POLYSILOXANCOPOLYMERE II

BESCHREIBUNG:

5 Die Erfindung betrifft lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, insbesondere hydrophile polyquaternäre Polysiloxancopolymere und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher.

10 Aminogruppen-enthaltende Polysiloxane sind als textile Weichmacher bekannt (EP 441530). Die Einführung von durch Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten modifizierten Aminostrukturen als Seitenketten bewirkt eine Verbesserung des Effekts (US 5,591,880, US 5,650,529). Die Alkylenoxideinheiten erlauben hierbei die gezielte Einstellung der hydrophilen-hydrophoben Balance. Nachteilig ist vom synthetischen Standpunkt aus die in die Synthesestrategie eingeschlossene schwierige

15 Veresterung von Aminoalkoholen mit siloxangebundenen Carbonsäuregruppen und bezüglich der weichmachenden Eigenschaften die generelle Kammstruktur der Produkte.

20 Zur Beseitigung dieser Nachteile ist vorgeschlagen worden, α,ω -epoxymodifizierte Siloxane mit α,ω -aminofunktionalisierten Alkylenoxiden umzusetzen, und diese Produkte als hydrophile Weichmacher einzusetzen (US 5,807,956, US 5,981,681).

Zur Verbesserung der Substantivität sind Versuche unternommen worden, quartäre Ammoniumgruppen in alkylenoxidmodifizierte Siloxane einzuführen.

25 Verzweigte alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats („Polysiloxanquats“ sind Polydiorganosiloxan-Polyalkylammonium-Verbindungen) sind aus α,ω -OH terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen durch Kondensation synthetisiert worden. Die quartäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quartäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert ist (US 5,602,224).

Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind ebenfalls beschrieben worden (US 5,098,979). Die Hydroxylgruppen von kammartig 30 substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Chlorhydrinderivate überführt. Anschließend erfolgt eine Quaternierung mit tertiären Aminen. Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden.

Durch die Carbonylaktivierung kann die abschließende Quaternierung erleichtert vollzogen werden (US 5,153,294, US 5,166,297).

In US 6,242,554 werden α,ω -difunktionelle Siloxanderivate beschrieben, die jeweils über eine separate quartäre Ammonium- und Alkylenoxideinheit verfügen. Diese

5 Materialien zeichnen sich durch eine verbesserte Kompatibilität zu polaren Umgebungen aus.

Die Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren liefert α,ω -diquartäre Siloxane, welche zu Haarpflegezwecken eingesetzt werden können (DE-PS 37 19 086). Neben tetraalkylsubstituierten quartären

10 Ammoniumstrukturen werden auch aromatische Imidazoliniumderivate beansprucht.

Eine Verringerung der Auswaschbarkeit aus Haaren kann erzielt werden, wenn die α,ω -Diepoxide mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren zu langkettigen polyquartären Polysiloxanen umgesetzt werden (EP 282720). Aromatische quartäre Ammoniumstrukturen werden nicht offenbart. Derartige Derivate werden in US

15 6240929 behandelt. In einem ersten Schritt werden hierzu aus Imidazol und geeigneten difunktionellen Alkylierungssagenzien zwei Imidazoleinheiten aufweisende Diamine synthetisiert, welche nachfolgend in einer zur EP 282720 analogen Weise in polyquaternäre Polysiloxane überführt werden. Auf diese Weise hergestellte kationische Verbindungen sollen eine weiter erhöhte Kompatibilität gegenüber den in 20 kosmetischen Formulierungen vorhandenen anionischen Tensiden besitzen.

Allerdings bezieht sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden, während waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu

25 widerstehen haben. Erschwerend kommt hinzu, daß moderne Waschmittel stark alkalische Komplexbildner, oxydativ wirkende Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme enthalten und die Fasern der Einwirkung oftmals über Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

Aus der WO 02/10259 sind polyquaternäre Polysiloxanverbindungen bekannt, in 30 denen zusätzlich hydrophile Einheiten (EO-Einheiten) eingebaut sind sowie die Anordnung und Sequenzfolge der Quateinheiten zu hydrophilen Einheiten derart verändert werden kann, dass in der Folge ein besserer hydrophiler Weichgriff ohne Verlust der Substantivität auf z.B. Textilien (Baumwolle, Polyester) erzielbar wird.

Weitere Ansätze zur Verbesserung der Kompatibilität mit anionischen Tensidsystemen bzw. der Effizienz der Siloxanabscheidung auf Oberflächen zielen ab auf die Verwendung größerer Mengen kationischer Tenside (WO 00/71806 und WO 00/71807) oder die Nutzung kationischer Polysaccharidderivate (J.V.Gruber et. al.,

5 Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19 (2000) 127 – 135) in Mischungen mit Polydimethylsiloxanen.

Hoch geladene, sehr hydrophile synthetische Polykationics sind ebenfalls in der Lage, die Kompatibilität mit anionischen Tensidsystemen zu verbessern (US 6,211,139) oder in Gegenwart von Lösungen anionischer Tenside mit Fasern zu assoziieren (WO

10 99/14300). In der letztgenannten Schrift werden u.a. Polyimidazoliniumderivate beschrieben.

Keiner der behandelten Vorschläge stellt eine befriedigende Lösung für das Problem dar, den durch Silicone möglichen weichen Griff und die ausgeprägte Hydrophilie nach Erstausstattung eines Textilmaterials auch dann zu erhalten, wenn dieses dem 15 Angriff aggressiver Detergenzienformulierungen im Verlauf wiederholter Waschprozesse bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur ausgesetzt wird.

Ein grundsätzlich anderer Ansatz wird in DE-OS 32 36 466 beschrieben. Die Umsetzung von OH-terminierten Siloxanen mit quartäre Ammoniumstrukturen enthaltenden Alkoxy silanen liefert reaktive Zwischenprodukte, die mit geeigneten 20 Vernetzungsagentien, wie Trialkoxysilanen, auf der Faseroberfläche zu waschbeständigen Schichten vernetzen sollen. Entscheidender Nachteil dieses Ansatzes ist, daß die über Stunden notwendige Stabilität eines wässrigen Ausrüstungsbades nicht garantiert werden kann und unvorhergesehene Vernetzungsreaktionen im Bad bereits vor der Textilausrüstung auftreten können.

25 Aus der WO 02/10257 sind Polysiloxan-Verbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen bekannt, die aus Diaminen, Polydiorganosiloxangruppen-enthaltenden Diepoxiden und Di(halogenalkyl)-esterpolyether-Verbindungen aufgebaut werden. Diese enthalten jedoch herstellungsbedingt einen gewissen Anteil von gerade unter alkalischen Bedingungen hydrolyseempfindlichen Estergruppen als 30 wesentlichen Bestandteil. Außerdem weisen die dort beschriebenen Polysiloxan-Verbindungen ein starres Verhältnis zwischen weichmachenden Polydiorganosiloxanblöcken und hydrophilen Blöcken auf. Die Eigenschaften dieser Polysiloxan-Verbindungen lassen sich somit nicht immer auf bestimmte Anforderungen maßschneidern. So ist für bestimmte Anwendungen die Hydrophilie

dieser Polysiloxan-Verbindungen nicht immer zufriedenstellend, während in anderen Anwendungen der Weichgriff oder die Substantivität zu wünschen übrig lassen.

Keine der zitierten Lösungen lehrt, wie eine weitere Erhöhung der Hydrophilie und der Substantivität unter Beibehaltung des Weichgriffes erreicht werden kann, oder wie

5 sich insbesondere diese Eigenschaften für bestimmte Anwendungen quasi maßschneidern lassen.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, lineare Polysiloxancopolymere, deren Herstellung und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher bereitzustellen, wobei die linearen Polysiloxancopolymere den Textilien nach 10 entsprechender Applikation einen siliconischen weichen Griff und eine ausgeprägte Hydrophilie verleihen und dieses Eigenschaftsbild auch nach Einwirkung von Detergenzienformulierungen während wiederholter Waschprozesse bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur nicht verloren geht. Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, die Verwendung dieser linearen Polysiloxancopolymere als separate 15 Weichmacher nach der Wäsche von Fasern und/oder Textilien bzw. als Weichmacher in der Wäsche mit auf nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen bereitzustellen. Ferner sollen die lineare Polysiloxancopolymere Textilverknitterungen verhindern bzw. rückgängig machen. Schließlich besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin ein lineares 20 Polysiloxancopolymer bereitzustellen, dessen Eigenschaften hinsichtlich Weichgriff, Substantivität, Hydrophilie oder dergleichen sich für eine jeweilige Anwendung in einfacher Weise, maßschneidern lässt.

25 Die vorliegende Erfindung stellt somit lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere mit der Wiederholungseinheit:

-[Q-V]- (I)

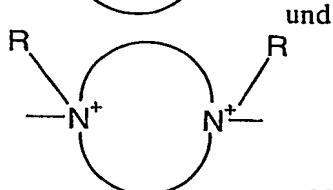
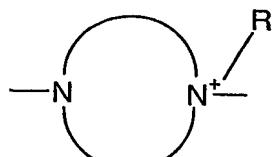
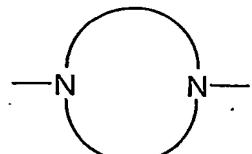
bereit,

30 worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

-NR-,

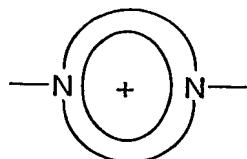
-N⁺R₂-

5 einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:

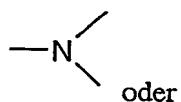


10 , sowie

15 einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:

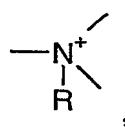


einem dreiwertigen Rest der Formel:



15 oder

einem dreiwertigen Rest der Formel:



20 worin R jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest darstellt,

wobei Q nicht an ein Carbonylkohlenstoffatom bindet,

V mindestens eine Gruppe V¹ und mindestens eine Gruppe V² darstellt,

5

worin

10 V² ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome des unten definierten Polysiloxanrestes Z² nicht mitgezählt werden), die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

15

-O-, -CONH-,

20

-CONR²-, worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten, bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen -CONR²- vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

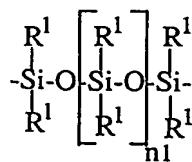
25

-C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und

30

der Rest V² gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

der Rest V² mindestens eine Gruppe -Z²- der Formel



enthält, worin

5

R^1 gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C_1 bis C_{22} Alkyl, Fluor(C_1 - C_{10})alkyl und C_6 - C_{10} Aryl, und $n_1 = 20$ bis 1000 bedeutet,

10

V^1 ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

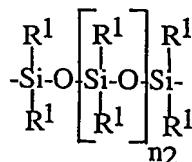
15

-O-, -CONH-,

-CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R² in den Gruppen V¹ und V² gleich oder verschieden sein können,

20

-C(O)-, -C(S)- und -Z¹- enthalten kann, worin -Z¹- eine Gruppe der Formel



ist, worin

25

R^1 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R¹ in den Gruppen V¹ und V² gleich oder verschieden sein können, und $n_2 = 0$ bis 19 bedeutet,

und der Rest V¹ gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

5 mit der Maßgabe,

- dass der Rest V¹ keine Estergruppe(n) -C(O)-O- bzw. -O-C(O)- aufweisen darf,
- dass die dreiwertigen Reste Q und die dreiwertigen Reste V¹ oder V² ausschließlich der Absättigung untereinander innerhalb der linearen 10 Hauptkette der genannten Polysiloxan-Copolymere dienen, und
- dass in dem genannten Polysiloxan-Copolymer das molare Verhältnis

$$V^2/V^1 \neq 1$$

15 ist,

und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind,

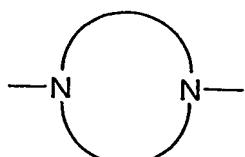
20 und deren Säureadditionssalze.

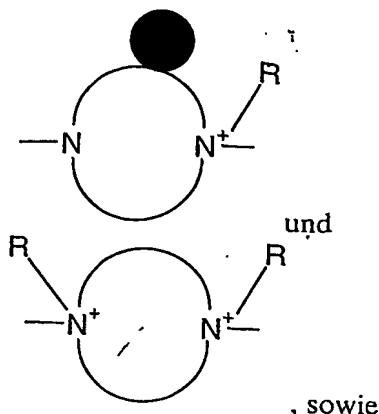
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

25 -NR-,

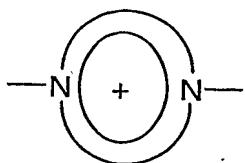
-N⁺R₂-

30 einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:





5 einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



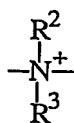
worin R wie oben definiert ist, und V¹ und V² sind zweiwertige Reste.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Q aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus:

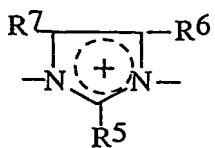
Einer Aminoeinheit der Formel:



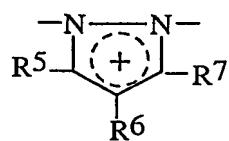
einer Ammoniumeinheit der Formel:



einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

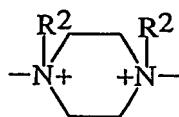


einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

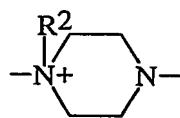


5

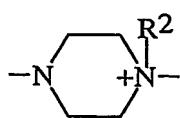
einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur



10 einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

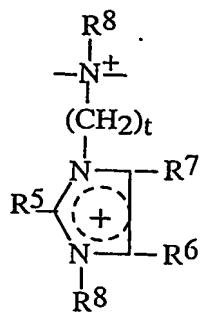


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

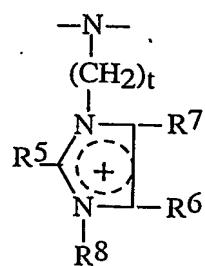


15

einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

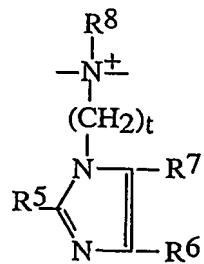


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



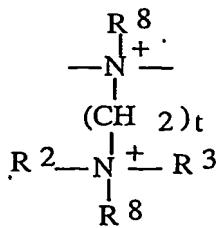
5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur

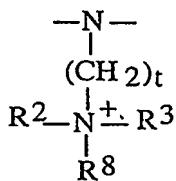


10

einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur

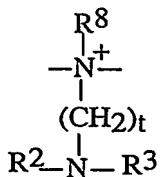


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



10

worin

t von 2 bis 10 ist,

R² wie oben definiert ist, und die Bedeutung von R² von der Bedeutung der obigen

15 Gruppe R² gleich oder verschieden sein kann,

R³ die Bedeutung von R² aufweist, wobei R² und R³ gleich oder verschieden sein können, oder

R² und R³ gemeinsam mit dem positiv geladenen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere

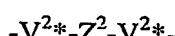
20 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen kann,

R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H, Halogen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe,

Thiolgruppe, Carboxylgruppe, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Thioalkylgruppe, Cyanoalkylgruppe, Alkoxygruppe, Acylgruppe, Acyloxygruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, und Gruppen des Typs

5 $-\text{NHR}^W$, in denen R^W H, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Acetylgruppe, Ureidogruppe bedeuten, und jeweils zwei der benachbarten Reste R^5 , R^6 und R^7 mit den sie an den Heterocyclus bindenden Kohlenstoffatomen aromatische Fünf- bis Siebenringe bilden können, und
10 R^8 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^8 und R^2 gleich oder verschieden sein können.

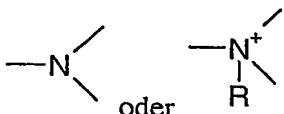
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt V^2 eine Gruppe der Formel



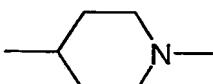
dar, worin Z^2 wie oben definiert ist und V^{2*} einen zweiwertigen geradkettigen, 15 cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-\text{O}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{CONR}^2-$, worin R^2 wie oben definiert ist, $-\text{C}(\text{O})-$ und $-\text{C}(\text{S})-$ enthalten kann, und der Rest V^{2*} gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein
20 kann.

Bevorzugt enthält auch V^2 bzw. V^{2*} keine Estergruppierungen $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ bzw. $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$.

Im Falle, dass Q einen dreiwertigen Rest der Formeln



25 oder darstellt, dienen diese Reste nicht der Verzweigung der Polysiloxan-Copolymere sondern diese Reste sind ausschließlich mit dreiwertigen Resten V^1 oder V^2 verbunden, wobei cyclische Strukturen ausgebildet werden, die Bestandteil der linearen Hauptkette sind, wie z.B. ein Strukturelement der Formel



30 Gleichfalls dienen die dreiwertigen Reste V^1 bzw. V^2 nicht der Verzweigung der linearen Polysiloxan-Copolymere.

In der vorstehend erwähnten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße lineare Polysiloxancopolymer die folgenden Wiederholungseinheiten auf:

-[V²*-Z²-V²*-Q]- und -[V¹-Q]-,

5

Das molare Verhältnis der Wiederholungseinheiten -[V²*-Z²-V²*-Q]- zu -[V¹-Q]- entspricht dem Verhältnis V²/V¹ ≠ 1.

Aufgrund dieser molaren Verhältnisse enthalten die erfindungsgemäßen linearen
10 Polysiloxancopolymera zwingend Blöcke, die mehr als eine -[V¹-Q]-Einheit bzw.
[V²-Q]-Einheit, miteinander verknüpft enthalten.

Wie weiter unten im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur
Herstellung der lineare Polysiloxancopolymera der Erfindung noch ausführlich
15 erläutert wird, können die blockartigen Sequenzen, die mehr als eine -[V¹-Q]-Einheit
miteinander verknüpft aufweisen bei denen also V²/V¹ < 1 ist, je nach Herstellweise
regelmäßig mit den V²-Q-Einheiten oder unregelmäßig mit den V²-Q-Einheiten
verbunden werden.

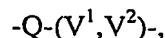
Dies meint folgendes:
20 Bei der regelmäßigen Verbindung, bei der beispielsweise ein der Gruppe
-Q-[V¹-Q]_x-entsprechendes Präpolymer mit V² entsprechenden Monomer-Einheiten
im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt wird, lassen sich die linearen
Polysiloxancopolymera wie folgt darstellen:
25 -{V²-Q-[V¹-Q]_x-}.

x kann dabei bevorzugt 1,01 bis 2000 sein und ist der Mittelwert. Die durch die
Formel -{V²-Q-[V¹-Q]_x-} dargestellten linearen Polysiloxancopolymera sind dadurch
gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen keine miteinander verknüpften
30 -V²-Q-Einheiten aufweisen, oder mit anderen Worten, sind zwei -V²-Q-Einheiten stets
durch mindestens eine -V¹-Q-Einheit unterbrochen.

Ist V²/V¹ > 1 so ist x in der obigen Formel bevorzugt etwa 0,001 bis 0,99. In
diesem Fall enthalten die linearen Polysiloxancopolymera mindestens eine

miteinander verknüpfte $-V^2-Q-$ Einheit, oder mit anderen Worten, sind zwei V^1-Q -Einheiten stets durch mindestens eine V^2-Q -Einheit unterbrochen.

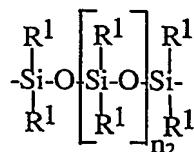
Bei der unregelmäßigen Verbindung, bei der beispielsweise Q -Einheiten entsprechende Monomere mit V^1 entsprechenden Monomer-Einheiten und V^2 entsprechenden Monomer-Einheiten im Verhältnis $Q/(V^1 + V^2)$, mit $V^2/V^1 \neq 1$, von 1:1 umgesetzt wird, lassen sich die linearen Polysiloxancopolymere wie folgt darstellen:



10

worin das Verhältnis $V^2/V^1 \neq 1$ ist. Dabei sind die Gruppen V^1 und V^2 statistisch über die Copolymerkette verteilt. Im Unterschied zu dem durch die regelmäßige Verbindung hergestellten linearen Polysiloxancopolymere kann dieses Copolymer auch benachbarte $-Q-V^2-$ bzw. $-Q-V^1-$ Einheiten aufweisen.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Gruppe V^1 ausgewählt aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 400 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, worin R^2 wie oben definiert ist, $-C(O)-$, $-C(S)-$ und 20 $-Z^1-$ enthalten kann, worin $-Z^1-$ eine Gruppe der Formel

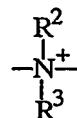


25

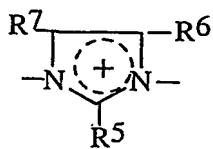
ist, worin

R^1 C_1 bis C_3 Alkyl, Fluor(C_3 - C_6)alkyl oder C_6 -Aryl ist, und n_2 wie oben definiert ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Gruppe Q ausgewählt aus:

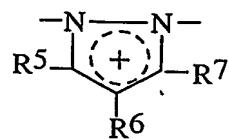
30



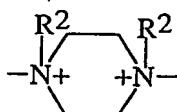
einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur



5 einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

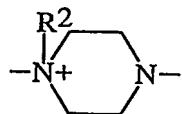


einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

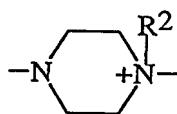


10

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

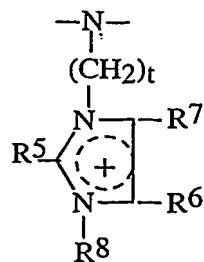


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



15

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



worin $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 wie oben definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, insbesondere in Anwendungen, bei denen eine erhöhte Hydrophilie der 5 erfindungsgemäßen linearen Polysiloxancopolymere im Vordergrund steht, erfüllt das molare Verhältnis V^2/V^1 die Beziehung

$$V^2/V^1 < 1$$

10 bevorzugter die Beziehung

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,9$$

noch bevorzugter die Beziehung

15

$$0,005 < V^2/V^1 < 0,8,$$

noch bevorzugter die Beziehung

20

$$0,01 < V^2/V^1 < 0,5.$$

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, insbesondere in Anwendungen, bei denen ein erhöhter Weichgriff bei 25 gleichbleibender Substantivität der erfindungsgemäßen linearen Polysiloxancopolymere im Vordergrund steht, wie zum Beispiel bei bestimmten Textilausrüstungen, erfüllt das molare Verhältnis V^2/V^1 bevorzugt die Beziehung

$$V^2/V^1 > 1$$

bevorzugter die Beziehung

$$1 < V^2/V^1 < 1000,$$

5

noch bevorzugter die Beziehung

$$1,1 < V^2/V^1 < 100,$$

10 noch bevorzugter die Beziehung

$$2 < V^2/V^1 < 20.$$

Bevorzugt sind:

15

$R^1 = C_1$ bis C_{18} Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Perfluoralkylethylen, wie Trifluorpropyl und Phenyl,

20 $n_1 = 20$ bis 400 , besonders bevorzugt 20 bis 300 , speziell 20 bis 200 . In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist n_1 zwischen 20 und 50 oder zwischen 80 und 200 . Die Zahl n_1 ist die mittlere Polymerisationsgrad der Diorganosilox-Einheiten in der Gruppe Z^2 .

25 $n_2 = 0$ bis 15 , besonders bevorzugt 0 bis 10 , speziell 0 bis 5 , spezieller 0 . Die Zahl n_2 ist die mittlere Polymerisationsgrad aus M_n der Diorganosilox-Einheiten in der Gruppe Z^1 .

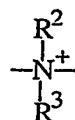
30 $V^{2*} =$ ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter C_3 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest oder aromatischer C_8 bis C_{20} Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppe substituiert sein kann, worin

R^2 = Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter C_1 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest oder aromatischer C_6 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest ist, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere

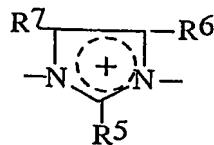
5 Hydroxylgruppe substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen $-NR^2$ vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

Q =

10

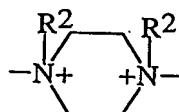


eine quaternierte Imidazoleinheit der Struktur

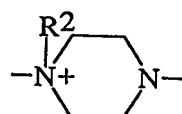


15

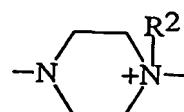
eine zweifach quaternierte Piperazineinheit der Struktur



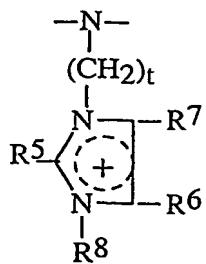
20 eine monoquaternierte Piperazineinheit der Struktur



eine monoquaternierte Piperazineinheit der Struktur



eine monoquaternierte Einheit der Struktur



worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 wie oben definiert sind.

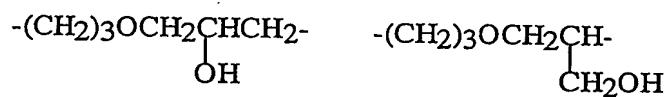
5

Besonders bevorzugt steht

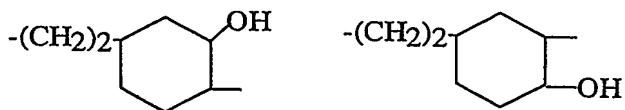
V^{2*} für einen zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 16

10 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, worin R^2 wie oben definiert ist, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten kann und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein kann. Noch bevorzugter wird $-V^{2*}$ ausgewählt aus Gruppen der Formeln:

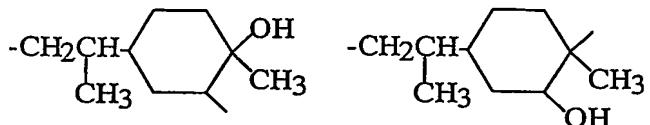
15



20



25



$-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$,

$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC(O)CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$,
5

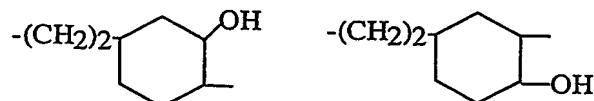
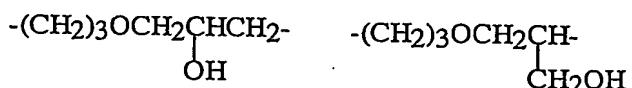
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2-$
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$
 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2-$
 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$
 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2-$
 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$

10

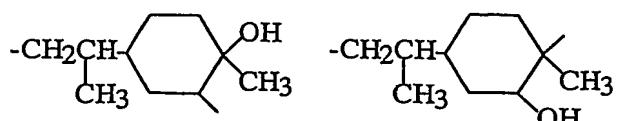
$-(\text{CH}_2)_{10}\text{C(O)(OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2-$
 $-(\text{CH}_2)_{10}\text{C(O)(OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}})_w\text{OC(O)CH}_2-$

mit $v+w \geq 0$,

15



20



-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-,

-CH=CHCH₂-, -CH=CHCH₂CH₂-,

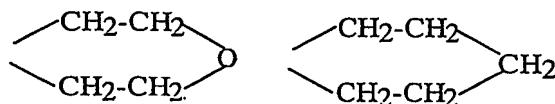
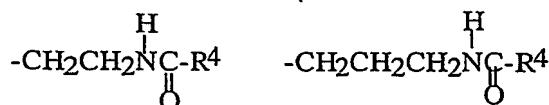
5

-CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂-,

R² steht bevorzugt für:

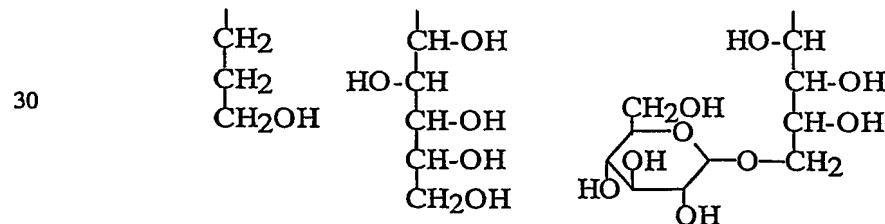
Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,

10 -CH₂CH₂OH,



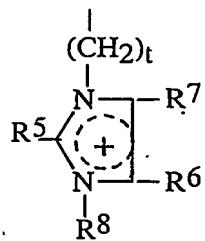
mit

20 R⁴ = geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁ bis C₁₈ Kohlenwasserstoffrest, der durch eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, und -C(S)- enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert sein kann, speziell unsubstituierte C₅ bis C₁₇ Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C₃ bis C₁₇ Reste, die auf 25 hydroxylierte Carbonsäuren, speziell Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können und ganz speziell

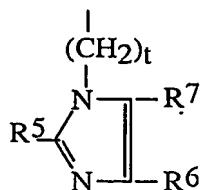


bedeuten.

Weiterhin steht R² bevorzugt für:

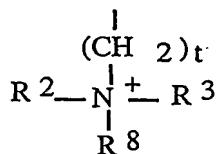


, worin t, R⁵ bis R⁸ wie oben definiert sind,



, worin t, R⁵ bis R⁷ wie oben definiert sind,

5



, worin t, R², R³ und R⁸ wie oben definiert sind.

V¹ steht bevorzugt für

- -R⁹-, worin R⁹ einen zweiwertigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit zwei bis 25 Kohlenstoffatomen darstellt,
- -(CH₂)_u-R¹⁰-(CH₂)_u-, worin R¹⁰ eine aromatische Gruppe ist,
- -[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂-,
- -CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-
- -CH₂CH(OH)CH₂-,
- -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂-,
- -CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- und
- -CH₂CH(OH)CH₂O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(OH)CH₂-

15

worin

u von 1 bis 3 ist,

q und r von 0 bis 200, bevorzugt von 0 bis 100, bevorzugter von 0 bis 70 und besonders bevorzugt 0 bis 40 ist, und

5 q + r > 0 ist.

Bevorzugte Varianten von V¹ sind

Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten, speziell der Strukturen

-[CH₂]_o-

10 mit o = 2 bis 6,

-CH₂C≡CCH₂- , -CH₂CH=CHCH₂- , -CH(CH₃)CH₂CH₂- ,



Polyalkylenoxideinheiten, speziell der Strukturen

15

-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂- ,

-CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-

mit

mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten, speziell der Strukturen

20

-CH₂CH(OH)CH₂- , -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂- ,

-CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- ,

-CH₂CH(OH)CH₂O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(OH)CH₂-

mit

q = 0 bis 200,

25

r = 0 bis 200

Bevorzugt sind q = 1 bis 50, insbesondere 2 bis 50, speziell 1 bis 20, ganz speziell 1 bis 10, sowie 1 oder 2, r = 0 bis 100, insbesondere 0 bis 50, speziell 0 bis 20, ganz speziell 0 bis 10, sowie 0 oder 1 oder 2.

30

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen linearen Polysiloxane, worin

a) mindestens eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 \neq 1$ erfüllt wird,

5 b) mindestens zwei Mol einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einem Mol einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (Monomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,

10 c) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (aminoterminiertes Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Diamin-Verbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,

15 d) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

20 e) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

25 f) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

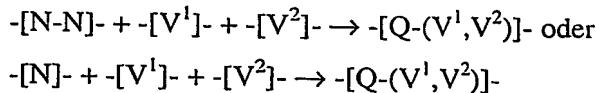
30 g) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

wobei gegebenenfalls monofunktionelle, bevorzugt tertiäre Monoamine oder geeignete, zur Kettenfortpflanzung nicht befähigte Monoamine und/oder

monofunktionelle, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen als Kettenabbruchsmittel hinzugesetzt werden können, und die Stöchiometrie der Aminofunktionen und der zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten funktionellen Gruppen in der letzten Stufe der Umsetzung stets etwa 1:1 beträgt,
 5 und wobei gegebenenfalls vorhandene Aminofunktionen protoniert, alkyliert oder quaterniert werden können.

Variante a), worin mindestens eine Diamin-Verbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung,
 10 mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 \neq 1$ erfüllt wird, lässt sich somit schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

15



wobei $-[N-N]-$ ein cyclisches, der Definition von Q entsprechendes Diamin oder ein
 20 V^1 -enthaltendes Diamin $-[N-V^1-N]-$ oder ein V^2 -enthaltendes Diamin $-[N-V^2-N]-$, wie insbesondere $-[N-V^{2*}-Z^2-V^{2*}-N]-$ einschließen kann, wobei aus den letzteren jeweils zwei Q-Einheiten und eine V^1 bzw. zwei V^2 -Einheiten hervorgehen, und $-[V^1]-$ und $-[V^2]-$ den Wiederholungseinheiten V^1 und V^2 entsprechende Monomere darstellen sollen,
 25 und $-[N]-$ ein primäres oder sekundäres zur Kettenfortpflanzung geeignetes Monoamin darstellt,

Aus den $-[N-N]-$ und/oder $-[N]-$ -Einheiten wird dabei mindestens eine höher-alkylierte Amin- oder eine quaternäre Ammonium-Einheit Q gebildet, wobei bei der Polymerisation gebildete sekundäre oder tertiäre Aminofunktionen gegebenenfalls
 30 nach der Polymerisation in einem separaten Schritt protoniert oder quaterniert werden können. Bevorzugt ist die Bildung quaternärer Ammoniumeinheiten.

Bevorzugte Beispiele von $-[N-N]-$ sind wie unten noch ausführlicher beschrieben wird: Piperazin und Imidazol, bevorzugte Diamin-Einheiten

-[N-V¹-N]- schließen beispielsweise ein: Polymethylendiamine, wie Tetramethyl-Hexamethylendiamin, α,ω -diaminoterminierte Polyether, wie z.B. Jeffamine, etc.

Bevorzugte Diamin-Einheiten -[N-V^{2*}-Z²-V^{2*}-N]- schließen beispielsweise Umsetzungprodukte von α,ω -Dihydrogenpolydialkylsiloxane mit Allylaminen ein.

5 Bevorzugte Beispiele von -[N]- sind wie unten noch ausführlicher beschrieben z.B. Dimethylamin.

Die Verwendung von Diaminen -[N-N]- ist an sich bevorzugt.

10 Bevorzugte -[V¹]-Monomere schließen beispielweise Epichlorhydrin, Bisepoxide oder Bisacrylate. Es können bevorzugt auch Mischungen der genannten -[V¹]-Monomere, wie z.B. Mischungen aus Epichlorhydrin, Bis-Chloralkylester oder Bisepoxiden umgesetzt werden.

15 Bevorzugte -[V²]-Monomere sind Monomere der Formel -[V^{2*}-Z²-V^{2*}]-, worin Z² wie oben definiert ist, und -[V^{2*}]- eine funktionalisierte der Wiederholungseinheit V^{2*} entsprechende Gruppe darstellt. Bevorzugte -[V²]-Monomere zur Bildung der V²-Wiederholungseinheiten sind insbesondere α,ω -diepoxytermierte Polydialkylsiloxane.

20 Variante b) lässt sich sowohl mit Diaminen, -[N-N]-, als auch geeigneten Monoaminen -[N]- durchführen und lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante b1)

Schritt 1): 2 -[N-N]- + -[V²]- oder -[V¹]- \rightarrow -[N-N-V¹-N-N]- oder -[N-N-V²-N-N]-.

25 Schritt 2.1): -[N-N-V²-N-N]- + -[V¹]- + -[N-N]- \rightarrow ,

Schritt 2.2): -[N-N-V¹-N-N]- + -[V²]- + -[N-N]- \rightarrow ,

wobei die Stöchiometrie so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 < 1 : 3$ erfüllt ist. Bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten -[N-N]-, -[V¹]- und -[V²]- gilt das für Schritt a) Gesagte.

30

Variante b2)

Schritt 1): 2 -[N]- + -[V²]- oder -[V¹]- \rightarrow -[N-V¹-N]- oder -[N-V²-N]-

Schritt 2.1): -[N-V²-N]- + -[V¹]- + -[N]- \rightarrow ,

Schritt 2.2): $-\text{[N-V}^1\text{-N]}-\text{ + }-\text{[V}^2\text{]}-\text{ + }-\text{[N]}-\rightarrow$,

wobei diese Variante wie oben erwähnt nur mit primären oder sekundären Monoaminen durchführbar ist und wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

5

Variante c) lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante c1)

Schritt 1): $-\text{[N-N]}-\text{ + }-\text{[V}^1\text{]}-\rightarrow-\text{[N-N-(V}^1\text{-N-N}]\text{)}_x\text{-}$

10 Schritt 2): $-\text{[N-N-(V}^1\text{-N-N}]\text{)}_x\text{- + }-\text{[V}^2\text{]}-\rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N-N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

Variante c2)

15 Schritt 1): $-\text{[N]}-\text{ + }-\text{[V}^1\text{]}-\rightarrow-\text{[N-(V}^1\text{-N}]\text{)}_x\text{-}$

Schritt 2): $-\text{[N-(V}^1\text{-N}]\text{)}_x\text{- + }-\text{[V}^2\text{]}-\rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

20 Variante d) lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante d1)

Schritt 1): $-\text{[V}^1\text{]}-\text{ + }-\text{[N-N]}-\rightarrow-\text{[V}^1\text{-(N-N-V}^1\text{)}_x\text{]-}$

Schritt 2): $-\text{[V}^1\text{-(N-N-V}^1\text{)}_x\text{]- + }-\text{[V}^2\text{]}-\text{ + }-\text{[N]}-\text{ oder }-\text{[N-N]}-\rightarrow$

25 wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N-N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

Variante d2)

Schritt 1): $-\text{[V}^1\text{]}-\text{ + }-\text{[N]}-\rightarrow-\text{[V}^1\text{-(N-V}^1\text{)}_x\text{]-}$

30 Schritt 2): $-\text{[V}^1\text{-(N-V}^1\text{)}_x\text{]- + }-\text{[V}^2\text{]}-\text{ + }-\text{[N]}-\text{ oder }-\text{[N-N]}-\rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-\text{[N]}-$, $-\text{[V}^1\text{]}-$ und $-\text{[V}^2\text{]}-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

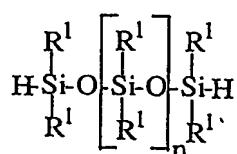
Für alle oben schematisch dargestellten Varianten gilt, dass auch Mischungen von Monoaminen -[N]- und Diaminen -[N-N]- eingesetzt werden können.

Besonders bevorzugt werden die funktionellen Gruppen der difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

5 die besteht aus Epoxygruppen und Halogenalkylgruppen.

Als Ausgangspunkt für die Synthesen der erfindungsgemäßen linearen Polysiloxancopolymere sind α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur

10



15

bevorzugt, wobei R^1 die oben angegebenen Bedeutung hat und n je nach gewünschter Wiederholungseinheit V^1 oder V^2 , n_2 oder n_1 ist, die wie oben definiert sind. Sofern nicht kommerziell erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

20

Die einleitende Einführung der Strukturelemente V^{2*} und Q kann z. B. auf zwei Wegen erfolgen.

25

Einerseits ist es möglich, zunächst tertiäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch Hydrosilylierung direkt an das Siloxan in α,ω -Stellung zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124).

30

Andererseits ist bevorzugt, durch Hydrosilylierung zunächst reaktive α,ω -funktionalisierte Zwischenprodukte zu erzeugen, welche nachfolgend in α,ω -ditertiäre Aminostrukturen oder direkt in die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumstrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene oder Alkine, speziell Allylchlorid, Allylbromid, Chlorpropin und Chlorbutin, ungesättigte Halogencarbonsäureester, Chloressigsäureesterylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureesterylester und 3-

Chlorpropionsäurepropargylester und epoxyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, 5 Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine, beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, cyclische 10 sekundäre Amine, beispielsweise Morpholin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, wie γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (DE-OS 4318536, Beispiele 11a, 12a, 13a), oder sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N- 15 Methylpiperazin. Es ist speziell bevorzugt, entsprechende Imidazol- oder Pyrazolderivate, speziell Imidazol und Pyrazol zur Einführung tertiärer Aminofunktionen zu nutzen.

Als Partner für die in einer Ausführungsform bevorzugt eingesetzten Epoxidderivate eignen sich besonders die genannten sekundär-tertiären Diamine, sowie auch Imidazol 20 und Pyrazol. Auf diese Weise können die Alkylierungen regioselektiv und ohne zusätzlichen Aufwand an die Wasserstoffatome tragenden Stickstoffatome dirigiert werden.

Zur Absicherung einer quantitativen Umwandlung der reaktiven Gruppierungen in 25 tertiäre Aminostrukturen werden die Amine in einem Verhältnis von

1 \leq Σ sekundäre Aminogruppen : reaktive Gruppen \leq 10, bevorzugt 1 bis 3, speziell 1 bis 2, ganz speziell 1 eingesetzt. Aminüberschüsse müssen ggf. entfernt werden.

Die Anbindung der vorstehend beschriebenen α,ω -ditertiären Aminosiloxane an V¹ entsprechende Monomer-Einheiten -[V¹]- oder eine Präpolymereinheit 30 -[V¹-(Q-V¹)_x]- führt zur Ausbildung von höher alkylierten Amin- bzw. quaternären Ammoniumeinheiten und kann wiederum auf zwei vorteilhaften Wegen erfolgen. Einerseits ist es bevorzugt, separat ein stark hydrophiles, polyquaternäres, difunktionelles Vorkondensat -[V¹-(Q-V¹)_x]- zu erzeugen, welches zu einem

geeigneten Zeitpunkt mit den α,ω -ditertiären Aminosiloxanen vereinigt wird und zum polyquaternären Siloxancopolymeren reagiert.

Die Herstellung hoch geladener, difunktioneller Präpolymere unterschiedlicher Kettenlänge $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ ist beispielhaft in WO 99/14300 (Beispiele 1 bis 7,

5 Tabelle 11) beschrieben. In Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von V^1 und dem Q zugrunde liegenden Amin kann entweder ein durch Aminogruppen terminiertes oder ein durch andere Reaktivgruppen (z.B. Epoxy- bzw. Halogenalkylgruppen) terminiertes Präpolymer erzeugt werden.

Für den Fall der Anbindung eines durch Aminogruppen terminierten Präpolymer

10 $-[N-(V^1-N)_x]-$ an die Aminfunktion einer α,ω -ditertiären Aminosiloxanstruktur kann beispielsweise ein der Wiederholungseinheit V^1 entsprechendes, alkylierendes bzw. quaternierendes, difunktionelles Monomer $-[V^1]-$, ausgewählt beispielsweise aus Bisepoxiden, Epichlorhydin, Bishalogenalkyl-Verbindungen, verwendet werden. Es braucht dabei nicht erwähnt zu werden, das unterschiedliche Gruppen V^1 im 15 Präpolymer und im Verbindungsglied zwischen Präpolymer und α,ω -ditertiärer Aminosiloxanstruktur resultieren können.

Für den Fall eines durch Reaktivgruppen terminierten Präpolymers, wie $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ kann eine direkte Anbindung an die Aminfunktion der α,ω -ditertiären Aminosiloxanstruktur ohne weiteren Linker erfolgen, da bei der Präpolymersynthese 20 bereits ein Überschuß der V^1 erzeugenden Komponente eingesetzt wurde.

Alternativ zur separaten Herstellung eines Vorkondensates $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ kann der Aufbau hoch geladener Blöcke parallel zum Einbau in das Copolymer erfolgen. Dies bedeutet, daß das α,ω -ditertiäre Aminosiloxan mit den Startkomponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$, d.h. beispielsweise $-[V^1]-$ und Mono oder Diamine der 25 oben erwähnten Bedeutung $-[N]-$ und/oder $-[N-N]-$ gemeinsam vorgelegt und zur Reaktion gebracht wird.

Schließlich ist es möglich, das α,ω -ditertiäre Aminosiloxan mit langkettiger Siloxaneinheit Z^2 oder kurzkettiger Siloxaneinheit Z^1 bzw. das α,ω -difunktionelle Siloxan $-[V^{2*}-Z^2-V^{2*}]-$ oder $-[V^1]-$ in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von 30 $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ über einen Zeitraum schrittweise zu dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten dem α,ω -ditertiären Aminosiloxan bzw. α,ω -difunktionellen Siloxan schrittweise hinzuzufügen.

Eine vorgelagerte Bereitstellung von durch Aminogruppen terminierten Präpolymeren, wie z.B. $-\left[N-(V^1-N)_x\right]$ - eröffnet die Möglichkeit, direkt mit geeigneten reaktiven Zwischenstufen, beispielsweise Epoxyderivaten, die Copolymerenbildung auszuführen.

5 Es ist ebenfalls bevorzugt, die reaktiven Zwischenstufen und die Startkomponenten für den Aufbau von $-\left[V^1-(Q-V^1)_x\right]$ - gemeinsam vorzulegen und anschließend zur Reaktion zu bringen.

Schließlich ist möglich, die reaktiven Zwischenstufen in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von $-\left[V^1-(Q-V^1)_x\right]$ - über einen Zeitraum schrittweise zu 10 dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten der reaktiven Zwischenstufe schrittweise hinzuzufügen.

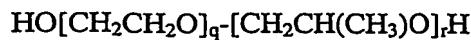
Unabhängig von der Wahl eines der vorstehend beschriebenen Reaktionswege und der damit eng verbundenen Frage, ob Aminoeinheiten zunächst das Siloxan oder aber das Präpolymer terminieren, wird die Gesamtstöchiometrie so gewählt, dass die 15 Summe der Aminofunktionen und der mit ihnen reaktionsfähigen Gruppen etwa 1:1 beträgt.

Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, von dieser bevorzugten Gesamtstöchiometrie abzuweichen. Es werden dann allerdings Produkte erhalten, die nicht mehr die anvisierte Länge des hoch geladenen, hydrophilen Blocks $-\left[V^1-(Q-V^1)_x\right]$ - aufweisen und zusätzlich einen Überschuß einer nicht abreagierten 20 Startkomponenten hinterlassen.

Neben der vorstehend behandelten Gesamtstöchiometrie der Reaktion ist für das Eigenschaftsbild der Produkte die Wahl der die Wiederholungseinheit V^1 bildenden Komponente(n) von großer Bedeutung.

25 Die Einführung von Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten erfolgt vorzugsweise ausgehend von den entsprechenden Halogeniden, speziell Chloriden und Bromiden. Beispielhafte Vertreter sind 1,6-Dichlorhexan, 1,4-Dichlorbut(2-)en, 1, 4-Dichlorbut(2-)in und 1,4-Bis(chlormethyl)benzol.

Polyalkylenoxideinheiten können ebenfalls über die α,ω -Dihalogenverbindungen 30 eingeführt werden. Diese sind aus den oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, beispielsweise durch Chlorierung der Hydroxylgruppen mit SOCl_2 zugänglich (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 189-190).

5 Mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten als Gruppe V^1 können ausgehend von Epoxidderivaten eingeführt werden.

10 Kommerzielle Beispiele sind 1-Chlor-2,3-Epoxypropan, der Glycerol-1,3-bis-glycidylether und Diethylenglycoldiglycidylether und Neopentylglycol-diglycidylether.

Soweit nicht kommerziell verfügbar, können die gewünschten Diepoxide beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Diole mit 1-Chlor-2,3-Epoxypropan unter alkalischen Bedingungen synthetisiert werden.

15 Es liegt im Rahmen der Erfindung, in die Struktur von V^1 Siloxanketten Z^1 einzuführen. Hieraus ergibt sich u.a. die Möglichkeit, verschieden lange Siloxanketten für den Aufbau des Gesamt moleküls zu verwenden. Es ist eine bevorzugte Variante, in V^1 Siloxanketten Z^1 des Kettenlängenbereichs $n_2 = 0$ bis 19, bevorzugt 0 bis 15, besonders bevorzugt 0 bis 10, speziell 0 bis 5, spezieller 0, einzubauen. Geeignete Startmaterialien zum Einbau sind z.B. die entsprechenden α,ω -Diepoxide.

20 Bei der Umsetzung von Epoxiden mit primären oder sekundären Aminen ist darauf zu achten, daß für Alkylierungen von tertiären Aminogruppen ein mol H^+ pro mol Epoxid/ tertiäres Amin zuzusetzen wird.

25 Die Wahl geeigneter Amine als Ausgangskomponenten für die Bildung von Q in der Wiederholungseinheit $-\text{[V}^1\text{-(Q-V}^1\text{)}_x\text{]-}$ bestimmt ebenfalls in hohem Maße die Molekülstruktur. Die Verwendung ditertiärer Amine (entsprechend $-\text{[N-N]}-$), beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyltetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylethylendiamin, N,N'-Dimethylpiperazin, führt zu Produkten, in denen jedes Stickstoffatom der Wiederholungseinheit quaterniert ist.

30 Die Verwendung von sekundär-tertiären Diaminen, beispielsweise N-Methylpiperazin, öffnet den Weg zu Wiederholungseinheiten $-\text{[V}^1\text{-(Q-V}^1\text{)}_x\text{]-}$, in denen tertiäre und quartäre Amin- bzw. Ammoniumstrukturen im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Eine teilweise oder vollständige nachträgliche Quaternierung verbliebener tertiärer

Aminostrukturen stellt eine bevorzugte Variante zur Einstellung einer gewünschten hohen Dichte der quartären Ammoniumgruppen dar. Die entsprechenden aromatischen Amine Imidazol bzw. Pyrazol führen zu Produkten mit einer delokalisierten Ladung.

5 Bei Einsatz von primär-tertiären Diaminen, beispielsweise N,N-Dimethylpropylendiamin und 1-(3-Aminopropyl)imidazol, speziell in Kombination mit Diepoxiden, können kammartige Strukturen aufgebaut werden, für die der Quaternierungsgrad während einer abschließenden Alkylierung wählbar ist. Grundsätzlich können die Alkylierungen auch zu Quaternierungsgraden von

10 durchschnittlich weniger als einer quartären Ammoniumgruppe pro Wiederholungseinheit

-[V¹-(Q-V¹)_x]- eingestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, mindestens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu quaternieren.

Ausgehend von disekundären Aminen, beispielsweise Piperazin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(2-hydroxypropyl)hexamethylenediamin, können grundsätzlich auch Wiederholungseinheiten -[V¹-(Q-V¹)_x]- mit einem durchschnittlichen Gehalt von weniger als einer quartären Ammoniumgruppe synthetisiert werden. Die disekundären Amine liefern hierbei zunächst polytertiär aminomodifizierte Siloxancopolymere oder aber Präpolymere, die in einer 20 abschließenden Reaktion teilweise oder vollständig zu -[V¹-(Q-V¹)_x]- quaterniert werden können. Es ist aber auch in dieser Variante bevorzugt, wenigstens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu quaternieren.

Als geeignete Quaternierungsagentien kommen die allgemein bekannten Stoffgruppen wie Alkylhalogenide, Halogencarbonsäureester, Epoxidderivaten in 25 Gegenwart von H⁺ und Dialkylsulfate, speziell Dimethylsulfat, in Betracht.

Die Herstellung nicht kommerziell verfügbarer disekundärer Amine erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform ausgehend von den entsprechenden diprimären Aminen, beispielsweise Hexamethylendiamin durch Alkylierung mit Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Isopropylglycidether unter Ausnutzung der 30 unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Amine.

Es war bereits dargelegt worden, daß im Rahmen der Erfindung die Möglichkeit besteht, Siloxanketten Z¹ in die Struktur von V¹ einzuführen. Als geeignete

Startmaterialien wurden exemplarisch die reaktiven Zwischenstufen α,ω -Diepoxide benannt.

Als die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen neutralisierende Anionen A^- kommen bevorzugt die während der Quaternierung

5 gebildeten Ionen, wie Halogenidionen, speziell Chlorid und Bromid, Alkylsulfate, speziell Methosulfat, Carboxylate, speziell Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat, Oleat, Sulfonate, speziell Toluensulfonat in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Zu nennen sind beispielsweise organische Anionen, wie

10 Polyethercarboxylate und Polyethersulfate.

Die Quaternierungsreaktionen werden bevorzugt in Wasser, polaren organischen Lösungsmitteln oder Mischungen beider genannter Komponenten ausgeführt.

Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl-

15 und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner, der angestrebten Reaktionstemperatur und einer

20 gegebenenfalls vorhandenen, die Umsetzung störenden Reaktivität.

Die Reaktionen werden im Bereich von 20°C bis 130°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C ausgeführt.

Um die Bildung von gelartigen, nicht vollständig löslichen, linearen Polyorganosiloxanpolymeren zu vermeiden, wird das Molgewicht zweckmäßig nach oben begrenzt.

25 Eine Begrenzung des Molekulargewichtes wird durch die sich bei der Reaktion zwischen Epoxiden, und im Reaktionssystem gegebenenfalls vorhandenem Wasser bzw. Alkohol entstehende Endstoppung oder alternativ durch die zusätzliche Verwendung von tertiären Aminen, wie Trialkylaminen oder monofunktionellen

30 gegenüber Aminogruppen reaktive Verbindungen bewirkt.

D.h., die linearen Polyorganosiloxanpolymere können neben den naturgemäß aus der Umsetzung der monomeren Ausgangsmaterialien resultierenden terminalen Gruppen auch aus monofunktionellen Kettenabbruchsmitteln, wie Trialkylaminen etc. und z.B.

daraus resultierende Ammonium-, Amino-, Ether- oder Hydroxy-Endgruppen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen linearen Polyorganosiloxanpolymere bzw. der nach dem Verfahren der Erfindung

5 erhaltenen linearen Polyorganosiloxanpolymere in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

Die erfindungsgemäßen linearen Polyorganosiloxanpolymere, welche in sich die weichmachenden Eigenschaften von Siloxanstrukturen, und die Tendenz von quartären Ammoniumgruppen zur Adsorption an negativ geladenen

10 Festkörperoberflächen vereinen, können mit Erfolg eingesetzt werden in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Wäschern, zur Ausrüstung von Textilen, Textilfasern, Papier, Papierfasern, Papiervliese,

15 einschließlich Faser-, Textil- und Papiervor- und endbehandlung, Ausrüstung von Papier für den Kosmetik- und Sanitärbereich, besonders permanente hydrophile Weichmacher, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche,

20 sowie als Bügelhilfe und als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen. Die Erfindung betrifft weiterhin Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eines der erfindungsgemäßen linearen Polyorganosiloxanpolymere zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff, wie kosmetische Zusammensetzungen,

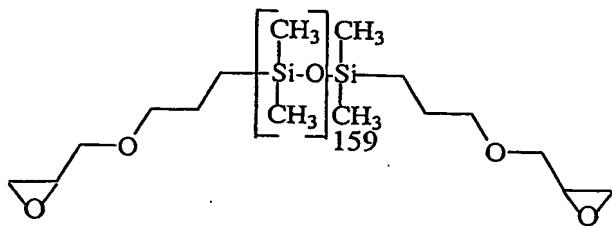
25 Waschmittelzusammensetzungen, Polituren, Shampoos, Bügelhilfen, Knitterfreiausrüstungen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei Anwendung im Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Glanz, Fixierung (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretention, Schutz vor

30 Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser usw.), Wiederformbarkeit, antistatischen Eigenschaften, Färbbarkeit, Kämmbarkeit etc. D.h. die quartären Polysiloxanverbindungen können bevorzugt in den Kosmetik- und Haarpflegerezepturen gemäss der WO 02-10257 eingesetzt werden.

BeispieleBeispiel 1

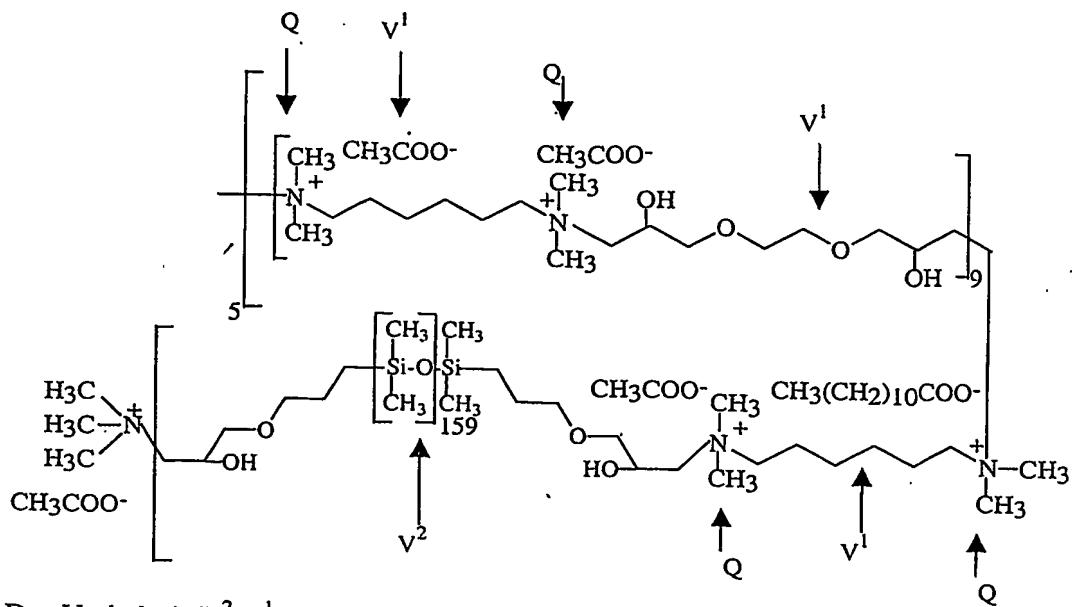
19.38g (0.225mol Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin und 12.14g (0.202mol) Essigsäure werden mit 30 ml deionisierten Wassers bei Raumtemperatur gemischt. Zu dieser Lösung werden innerhalb 15 Minuten 35.26g (0.202mol Epoxygruppen) einer 50%igen Lösung von Ethyleneglycoldiglycidylether in Ethyleneglycoldimethylether getropft. Die Temperatur steigt auf 92°C an. Innerhalb einer Nachreaktionszeit von 20 Minuten entsteht eine gelartige Masse. Diese Gelmasse wird einer Mischung zugesetzt, die aus 150g (0.025mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der Struktur



0.75g (0.0125) Essigsäure, 2.5g (0.0125mol) Dodecansäure, 0.33g (0.0025mol; 15 45%ige wässrige Lösung) Trimethylamin und 50ml 2-Propanol besteht. Die Reaktion erfolgt über 16 Stunden bei 90°C. Anschließend werden bei 20hPa/80°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Es werden 182g eines weißen, festen bis wachsartigen Materials erhalten. Die folgende Formel zeigt die quantitative Zusammensetzung:

20

25

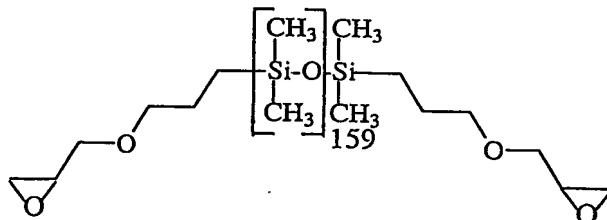


Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel ca. 0,058.

5

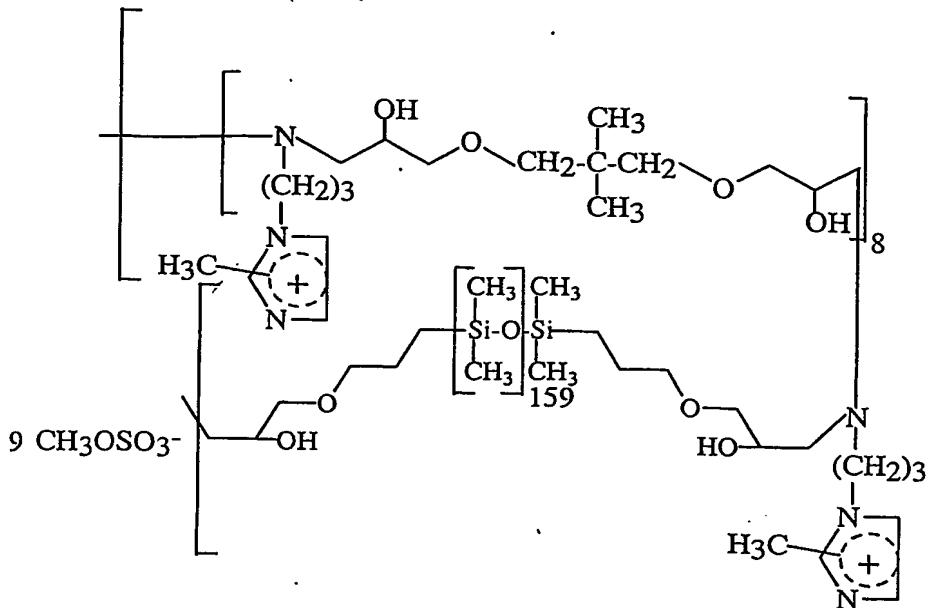
Beispiel 2

27.6g (0.255mol Epoxygruppen) Neopentyldiglycidylether und 54.8g (0.0316mol Epoxygruppen) eines Siloxans der Struktur



10 · werden bei Raumtemperatur in 200 ml 2-Propanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 17.8g (0.142mol primäre Aminogruppen) 1-(3-Aminopropyl)imidazol gegeben. Die Ringöffnungsreaktion erfolgt für 8 Stunden bei 80°C. Anschließend werden 17.9g (0.142mol) Dimethylsulfat zugesetzt und innerhalb 5 Stunden die Quaternierungsreaktion durchgeführt. Reste von Dimethylsulfat werden durch Zugabe von 10ml Wasser zersetzt. Nach Abziehen aller bis 20hPa/60°C siedenden Bestandteile werden 97.5g eines braunen, trüben Produktes erhalten. Die folgende Formel zeigt die quantitative Zusammensetzung:

15

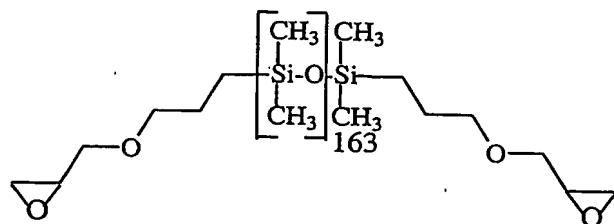


Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel ca. 0,12.

Beispiel 3

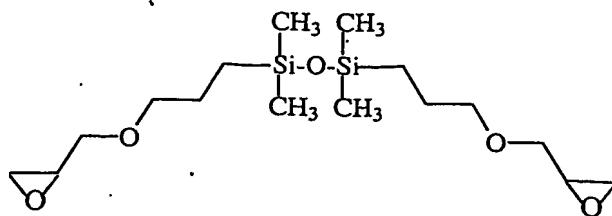
5

9.67g (0.112mol Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin, 0,17g (0.0013mol) einer 45%igen wässrigen Trimethylaminlösung, 11,35g (0.056 mol) Dodecansäure und 3.4g (0.056mol) Essigsäure werden mit 6 ml deionisierten Wassers und 124g 2-Propanol bei Raumtemperatur gemischt und auf 50°C erhitzt. In die klare 10 Lösung werden 86.85g (0.0124 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der Struktur

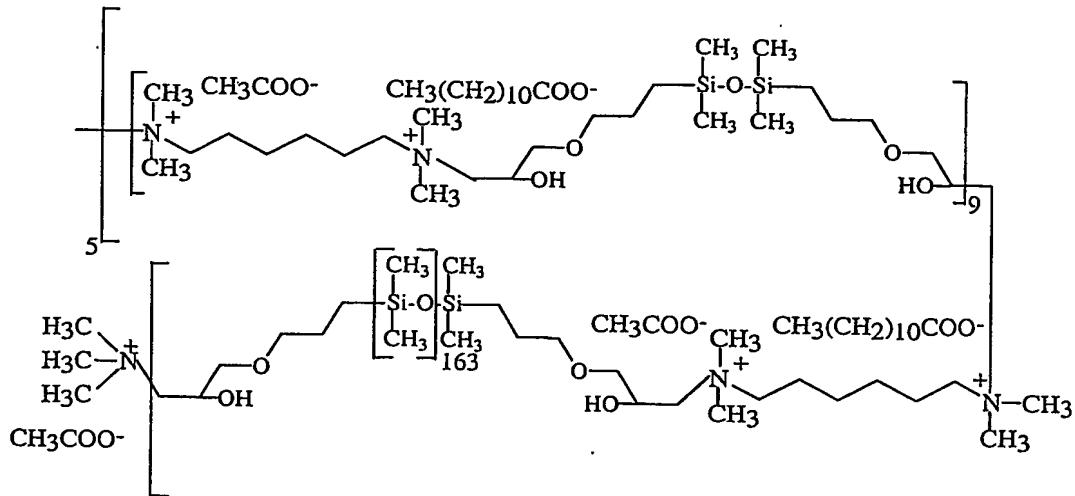


und 18.28g (0.101 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der Struktur

15



eingetropft. Der Reaktionsansatz wird auf 84°C erhitzt und diese Temperatur 14.5 Stunden aufrecht erhalten. Nach 15 Minuten wurde eine beginnende Eintrübung 5 beobachtet. Nach Abschluß der Reaktion wird der Ansatz geteilt. Aus der einen Hälfte des Ansatzes werden bei 20hPa/80°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Es werden 54g einer zäh-viskosen, fast weißen Masse erhalten. Aus der anderen Ansatzhälfte werden die flüchtigen Bestandteile bei 20hPa/25°C entfernt. Es werden 58g eines leicht gelblichen, viskosen Öls gewonnen. Die folgende Formel zeigt die 10 quantitative Zusammensetzung:



Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel ca. 0,058.

PATENTANSPRUCHE:

1. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere mit der Wiederholungseinheit:

5



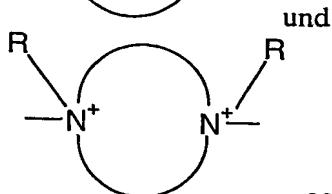
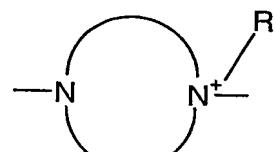
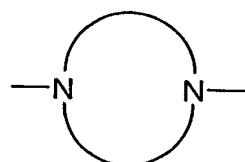
worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

10



15

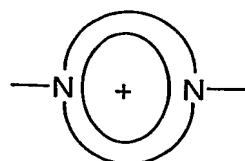
einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



, sowie

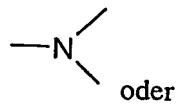
20

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



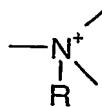
25

einem dreiwertigen Rest der Formel:



einem dreiwertigen Rest der Formel:

5



worin R jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest darstellt,

10

wobei Q nicht an ein Carbonylkohlenstoffatom bindet,

V mindestens eine Gruppe V^1 und mindestens eine Gruppe V^2 darstellt,

worin

15

V^2 ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome des unten definierten Polysiloxanrestes Z^2 nicht mitgezählt werden), die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

20

-O-, -CONH-,

25

-CONR², worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten,

30

bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen $-\text{CONR}^2-$ vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

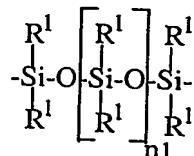
5

-C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und

10 der Rest V^2 gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

10

der Rest V^2 mindestens eine Gruppe $-Z^2-$ der Formel



15

enthält, worin

R¹ gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C₁ bis C₂₂ Alkyl, Fluor(C₁-C₁₀)alkyl und C₆-C₁₀ Aryl, und n₁ = 20 bis 1000 bedeutet,

20

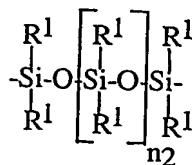
25

V^1 ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

-O-, -CONH-,

-CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R² in den Gruppen V¹ und V² gleich oder verschieden sein können.

-C(O)-, -C(S)- und $-Z^1-$ enthalten kann, worin $-Z^1-$ eine Gruppe der Formel



ist, worin

10 R^1 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R^1 in den Gruppen V^1 und V^2 gleich oder verschieden sein können, und $n_2 = 0$ bis 19 bedeutet,

15 und der Rest V^1 gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

mit der Maßgabe,

15

- dass der Rest V^1 keine Estergruppe(n) $-C(O)-O-$ bzw. $-O-C(O)-$ aufweisen darf,
- dass die dreiwertigen Reste Q und die dreiwertigen Reste V^1 oder V^2 ausschließlich der Absättigung untereinander innerhalb der linearen Hauptkette der genannten Polysiloxan-Copolymere dienen, und

20

- dass in dem genannten Polysiloxan-Copolymer das molare Verhältnis

$$V^2/V^1 \neq 1$$

ist,

25 und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind,

und deren Säureadditionssalze.

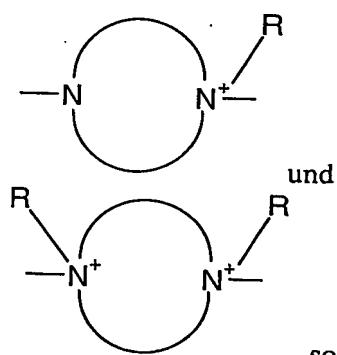
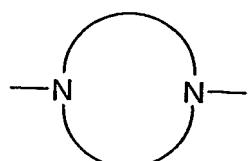
2. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach Anspruch 1, worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

5 $-\text{NR}-$,

$-\text{N}^+\text{R}_2-$

einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:

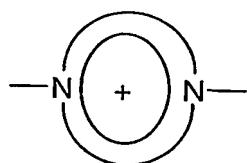
10



, sowie

15

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



20

worin R wie oben definiert ist und V¹ und V² zweiwertige Reste sind.

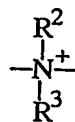
3. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: Einer Aminoeinheit der Formel:

25



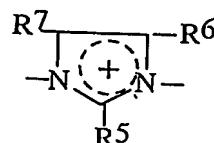
einer Ammoniumeinheit der Formel:

5



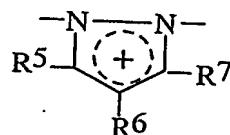
einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

10

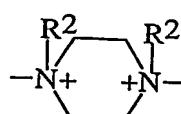


einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

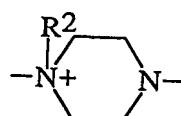
15



einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

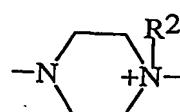


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

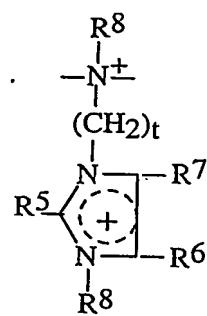


20

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

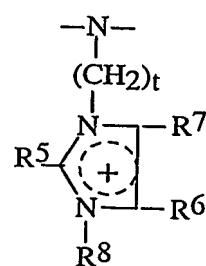


einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

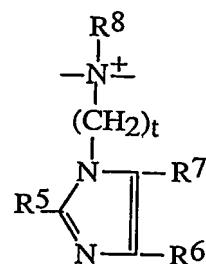


5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur

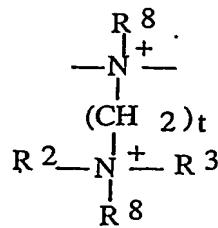


einer monoquaternierten Einheit der Struktur

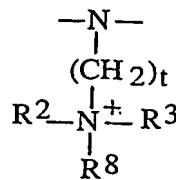


10

einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur

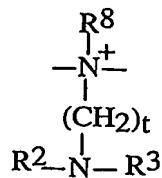


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



10

worin

t von 2 bis 10 ist,

15

R^2 wie oben definiert ist, und die Bedeutung von R^2 von der Bedeutung der obigen Gruppe R^2 gleich oder verschieden sein kann,

R^3 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können, oder

20

R^2 und R^3 gemeinsam mit dem positiv geladenen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls

zusätzlich ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen kann,

R^8 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^8 und R^2 gleich oder verschieden sein können.

20 4. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin V^2 eine Gruppe der Formel

$$-V^2 * -Z^2 - V^2 *$$

25 ist, worin Z^2 wie oben definiert ist und V^{2*} einen zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)- und :C(S)- enthalten kann, und der Rest V^{2*} gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann.

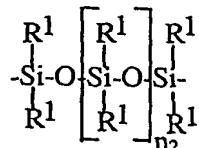
30

5. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Gruppe V¹ ausgewählt wird aus

zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 600 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

5 -O-, -CONH-, -C²⁻NR², worin R² wie oben definiert ist, -C(O)-, -C(S)- und -Z¹⁻ enthalten kann, worin -Z¹⁻ eine Gruppe der Formel

10



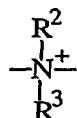
ist, worin

R¹ C₁ bis C₃ Alkyl, Fluor(C₃-C₆)alkyl oder C₆-Aryl ist, und n₂ wie oben definiert ist.

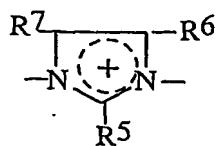
15

6. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Gruppe Q ausgewählt wird aus

20

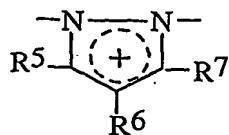


einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

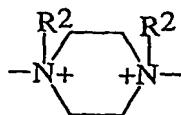


25

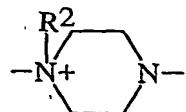
einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur



einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

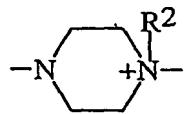


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



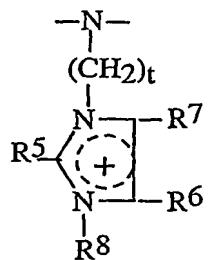
5

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



einer monoquaternierten Einheit der Struktur

10



worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 wie oben definiert sind.

7. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach

15 einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das molare Verhältnis V^2/V^1 die Beziehung

$$V^2/V^1 < 1$$

20

erfüllt.

8. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das molare Verhältnis V^2/V^1 die Beziehung

5

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,9$$

erfüllt.

9. Verfahren zur Herstellung der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin

10
15
20
25
30

- a) mindestens eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Amin-Verbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 \neq 1$ erfüllt wird,
- b) mindestens zwei Mol einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einem Mol einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (Monomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,
- c) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (aminoterminiertes Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer difunktionellen zur Reaktion mit

den Aminofunktionen der Diamin-Verbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,

5 d) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

10 wobei gegebenenfalls monofunktionelle, bevorzugt tertiäre Monoamine oder geeignete, zur Kettenfortpflanzung nicht befähigte Monoamine und/oder monofunktionelle, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen als Kettenabbruchsmittel hinzugesetzt werden können, und die Stöchiometrie der Aminofunktionen und der zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten funktionellen Gruppen in der letzten Stufe der Umsetzung stets etwa 1:1 beträgt,

15 20 und wobei gegebenenfalls vorhandene Aminofunktionen protoniert, alkyliert oder quaterniert werden können.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die funktionellen Gruppen der difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Epoxygruppen und Halogenalkylgruppen.

25

11. Verwendung der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, sowie der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, die nach Anspruch 9 oder 10 erhalten werden, in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

30

12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Faserbehandlung bzw. Faserausrüstung.

13. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein lineares Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymer nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8 oder mindestens eines der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, die nach einem der Ansprüche 9 oder 10 erhalten werden, zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff.
5
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, die eine Waschmittelzusammensetzung oder eine kosmetische Zusammensetzung ist.
10

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Erfindung betrifft lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, insbesondere hydrophile polyquaternäre Polysiloxancopolymere und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen, in
5 Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.